

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-213017

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/58
4/06
6/16

識別記号 H 01 M 4/58
4/06
6/16

府内整理番号

F I

技術表示箇所

K
C

(21)出願番号 特願平7-39241
(22)出願日 平成7年(1995)2月3日

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(72)発明者 上原 真弓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 小路 良浩
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 柳井 敏志
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

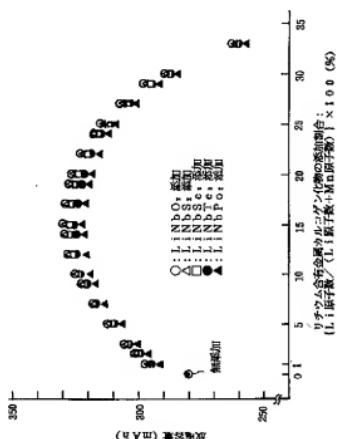
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム一次電池

(57)【要約】

【構成】リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物と二酸化マンガンとのLi : Mnの原子比が1:99~30:70、好ましくは10:90~22:78、より好ましくは12:88~17:83の混合物を熱処理し、粉砕してなる粉末を正極材料とする。

【効果】従来の二酸化マンガンに比べて高容量な正極材料が使用されているので、本発明電池は容量が大きい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物と二酸化マンガンとのLi : Mnの原子比が1 : 9.9 ~ 3.0 : 7.0の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末を正極材料とするリチウム一次電池。

【請求項2】リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物と二酸化マンガンとのLi : Mnの原子比が10 : 9.0 ~ 2.2 : 7.8の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末を正極材料とするリチウム一次電池。

【請求項3】リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物と二酸化マンガンとのLi : Mnの原子比が12 : 8.8 ~ 1.7 : 8.3の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末を正極材料とするリチウム一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム一次電池に係わり、詳しくは高容量なりチウム一次電池を得ることを目的とした、正極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム一次電池が、水の分極電圧を考慮する必要がなく、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化が可能であることから、注目されつつある。

【0003】この種の電池の代表的な正極材料は金属酸化物である。なかでも、二酸化マンガンは、マンガンが自然界に豊富に存在し、安価なことから、最も実用性の高い正極材料の一つである。

【0004】しかしながら、二酸化マンガンを正極材料として使用したりチウム一次電池には、容量が小さいという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、高容量なりチウム一次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム一次電池は、リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物と二酸化マンガンとのLi : Mnの原子比が1 : 9.9 ~ 3.0 : 7.0の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末を正極材料とする。

【0007】リチウムを含有する、Mo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiのカルコゲン化物（以下、「リチウム含有金属カルコゲン化物」と称することがある。）と二酸化マンガンとの混合割合が、Li : Mnの原子比で1 : 9.9 ~ 3.0 : 7.0の範囲に規制されるのは、この範囲を外れると容量が低下するからである。好適な両者の混合割合はLi : Mnの原子比で

10 : 9.0 ~ 2.2 : 7.8であり、より好適な混合割合はLi : Mnの原子比で12 : 8.8 ~ 1.7 : 8.3である。

【0008】熱処理時間は1.5 ~ 2.5時間、熱処理温度は300 ~ 430°Cが好適である。熱処理温度が300°C未満の場合は焼成が不充分となり、一方熱処理温度が430°Cを越えた場合は二酸化マンガンが分解し、いずれの場合も容量の低下を招く。

【0009】リチウム含有金属カルコゲン化物（酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物、ボロニウム化物）の具体例としては、LiMeO₂（但し、MeはMo、Ta、Ti、Zr、W、Nb、V、Mn、Co又はNiである。以下のMeも同義である。）、LiMoS₂、Li₂MeSe₂、Li₂MeTe₂、Li₂MeP₂、Li₂Mn₂O₄、Li₂MnO₃が挙げられる。

これらのリチウム含有金属カルコゲン化物は、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0010】本発明の特徴は、二酸化マンガンを正極活物質とするリチウム一次電池の高容量化を図るべく、二酸化マンガンとリチウム含有金属カルコゲン化物との所定割合の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末を正極材料として使用した点にある。それゆえ、非水電解液など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム一次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】例えば、本発明電池の非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,2-ジメチキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びこれらの混合溶媒が、同溶質としては、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiBF₄、LiAsF₆が、それぞれ例示される。

【0012】

【作用】本発明電池においては、二酸化マンガンとリチウム含有金属カルコゲン化物との所定割合の混合物を熱処理し、粉碎してなる粉末が、正極材料として使用されているので、正極容量が増大する。これは、熱処理時にリチウムが二酸化マンガンの結晶格子の一部に入り込んで、二酸化マンガンの結晶格子が大きくなるためと考えられる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】【正極の作製】表1又は表2に示す各リチウム含有金属カルコゲナイトと、二酸化マンガンとを、Li : Mnの原子比1.5 : 8.5で秤取し、らかいミキ

サーにて2時間混合し、空気中にて350°Cで20時間熱処理した後、粉碎して、平均粒径約25μmの各種の粉末状の正極材料を得た。

【0015】

【表1】

リチウム 含有金属 カルコゲ ン化物	放電容量 (mA h)									
	M e									
	No	Ta	Ti	Zr	W	Nb	V	Mn	Co	Ni
LiMeO ₂	325	326	330	327	326	330	329	329	330	329
LiMeS ₂	327	328	328	327	327	328	328	328	329	328
LiMeSe ₂	325	324	327	324	327	327	326	327	328	325
LiMeTe ₂	323	321	324	320	322	325	323	325	324	322
LiMePo ₂	323	322	320	321	323	322	320	323	324	322

【0016】

【表2】

リチウム含有金属カルコゲン化物	放電容量 (mA h)
Li ₂ Mo ₂ O ₈	328
Li ₂ Mn ₂ O ₈	329
Li ₂ TiS ₂ + Li ₂ Mo ₂ O ₈ (モル比1/1)	326
Li ₂ TaSe ₂ + Li ₂ TiO ₃ (モル比1/1)	323
Li ₂ Mo ₂ O ₈ + Li ₂ ZrP ₂ O ₇ (モル比1/1)	323
無添加	280

【0017】これらの各正極材料と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、重量比8.5:10:5で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を円板状に加圧成形した後、250°Cで熱処理して、正極材料のみが異なる種々の正極を作製した。また、比較のために、正極材料として平均粒径約25μmの二酸化マンガンを使用して同様に正極を作製した。

【0018】【負極の作製】金属リチウムの圧延板を円板状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0019】【非水電解液の調製】プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、Li₂CF₃SO₃を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0020】【電池の組立】以上の正負両極及び非水電解液を用いて正極支配方の扁平形のリチウム一次電池を組み立てた(電池寸法: 直径20.0mm、厚さ2.5mm)。なお、セパレーターとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに非水電解液を含浸させた。

【0021】図1は、作製したリチウム一次電池の模式的断面図であり、図示のリチウム一次電池Aは、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離隔するセパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0022】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸し

たセパレーター3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0023】【放電容量】各リチウム一次電池を2.5°Cにて6mAで終止電圧2.0Vまで放電して、それぞれの放電容量を求めた。結果を表1及び表2に示す。

【0024】表1及び表2より、二酸化マンガンとリチウム含有金属カルコゲン化物との混合物を熱処理し、粉碎して得た粉末を正極材料として使用した場合、二酸化マンガンを正極材料としてそのまま使用した場合に比べて、放電容量の大きいリチウム一次電池が得られることが分かる。

【0025】【リチウム含有金属カルコゲン化物及び二酸化マンガンの混合割合と放電容量の関係】二酸化マンガンに対するLi₂NbO₂、Li₂Nb₂S₂、Li₂Nb₂S₂、Li₂Nb₂Te₂又はLi₂Nb₂PO₄の混合割合を種々変えたこと以外は先と同様にして、各種の粉末状の正極材料を作製し、これらの各正極材料を使用して、扁平形のリチウム一次電池を組み立てた。

【0026】次いで、これらのリチウム一次電池を先と同じ条件で放電して放電容量を求め、リチウム含有金属

カルコゲン化物と二酸化マンガンとの混合割合と放電容量の関係を調べた。結果を図2に示す。図2は、両者の混合割合と放電容量の関係を、縦軸に放電容量 (mAh) を、また横軸にリチウム含有金属カルコゲン化物の混合割合 [$(Li\text{原子数}/(Li\text{原子数}+Mn\text{原子数}) \times 100\%)$] をとった示したグラフである。

【0027】図2より、高容量なりチウム一次電池を得る上で、リチウム含有金属カルコゲン化物と二酸化マンガンとの混合割合は、 $Li : Mn$ の原子比で、 $1 : 9.9 \sim 30 : 70$ の範囲とする必要があることが分かる。また、両者の混合割合は、 $Li : Mn$ の原子比で、 $10 : 9.0 \sim 22 : 7.8$ の範囲が好ましく、 $12 : 8.8 \sim 17 : 8.3$ の範囲がより好ましいことも分かる。

【0028】上記実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池形状に特に制限があるわけではなく、円筒型、角型など、他の種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものであ

る。

【0029】

【発明の効果】従来の二酸化マンガンに比べて高容量な正極材料が使用されているので、本発明電池は容量が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平型のリチウム一次電池の断面図である。

【図2】リチウム含有金属カルコゲン化物と二酸化マンガンとの混合割合と放電容量の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

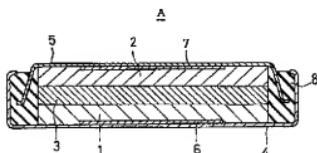
A リチウム一次電池

1 正極

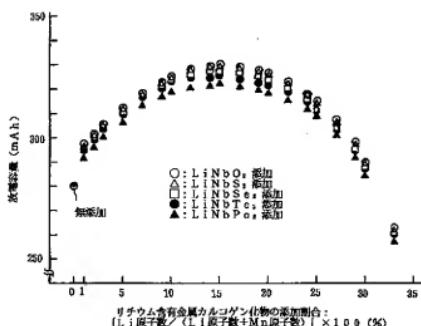
2 負極

3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 眞治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内